

**WEST**

Generate Collection

Print

L7: Entry 13 of 21

File: JPAB

Jan 21, 1981

PUB-NO: JP356005541A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 56005541 A  
TITLE: PHOTSENSITIVE HEAT-SENSITIVE COMPOSITION

PUBN-DATE: January 21, 1981

## INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

YASUMORI, AKIYOSHI

KUNIKANE, MAKOTO

TANIGUCHI, KIYOSHI

## ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

RICOH CO LTD

APPL-NO: JP54081726

APPL-DATE: June 27, 1979

US-CL-CURRENT: 430/541

INT-CL (IPC): G03C 1/72; G03C 1/52

## ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain uniform coloring of high sensitivity by using a cobalt (III) complex, a photoreducing agent, a hydrogen donor and zinc oxide as principal components for the photosensitive heat-sensitive layer of an image forming recording member.

CONSTITUTION: To a binder are added 1mol cobalt (III) complex such as [Co (NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] (CF<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>, about 1~10mol photoreducing agent such as p-benzoquinone to 1mol cobalt complex, &ge;1mol hydrogen donor such as polyethylene glycol to 1mol photoreducing agent and about 0.1~20pts.wt. zinc oxide to 1pts.wt. cobalt complex. This mixture is dissolved or dispersed in solvent, coated onto a support such as a film, and dried to obtain a photosensitive heat-sensitive layer capable of forming an evenly developed color image of high sensitivity.

COPYRIGHT: (C)1981, JPO&amp;Japio

**WEST**

## End of Result Set



Generate Collection

Print

L15: Entry 2 of 2

File: DWPI

Jan 21, 1981

DERWENT-ACC-NO: 1981-18515D

DERWENT-WEEK: 198111

COPYRIGHT 2003 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Light and heat sensitive compsn. - comprises cobalt (III) complex, photoreductant to form redox couple with complex, hydrogen donor and zinc oxide powder

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

CODE

RICOH KK

RICO

PRIORITY-DATA: 1979JP-0081726 (June 27, 1979)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO

PUB-DATE

LANGUAGE

PAGES

MAIN-IPC

JP 56005541 A

January 21, 1981

000

INT-CL (IPC): G03C 1/72

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 56005541A

BASIC-ABSTRACT:

Compsn. contains cobalt (III) complex, photoreducer capable of forming redox couple together with the cobalt (III) complex when irradiated with light, hydrogen donor and zinc oxide powder. Sensitivity to light is greatly increased, and uniform colouration is achieved.

Most of commercially available zinc oxide powders (e.g. for electrophotography, coating material, catalyst and other uses) can be used. Suitable grain size is 0.5-10 microns. Pref. content of zinc oxide is 0.5-5 pts.wt. per pt. wt. of Co(III) complex. Co(III) complex is e.g. hexaamminecobalt (III) trifluoroacetate, bis(ethylenediamine)diamminecobalt (III) perchlorate, tris(ethylenediamine)cobalt (III) acetate etc.

Photoreducer is e.g. quinones, disulphides, diazoanthrone, 1,3-diazabicyclo (3,1,0)hexyl-3-enes etc. Hydrogen donor is e.g. polyethylene glycol, polyvinyl butyral, cellulose acetate butyrate etc. which can function as binder. Pref. content of photoreducer is 1-8 moles per mole of cobalt (III) complex, and pref. content of hydrogen donor is 2-50 moles per mole photoreducer.

TITLE-TERMS: LIGHT HEAT SENSITIVE COMPOSITION COMPRISE COBALT COMPLEX PHOTOREDUCIBLE FORM REDOX COUPLE COMPLEX HYDROGEN DONOR ZINC OXIDE POWDER

ADDL-INDEXING-TERMS:

POLYETHYLENE GLYCOL POLYVINYL BUTYRAL CELLULOSE ACETATE BUTYRATE

DERWENT-CLASS: A89 E12 G06 P83

CPI-CODES: A12-L01; E05-L02; E35-C; G06-C08; G06-F04; G06-H01;

=> s jp56-005541/pn  
L1 1 JP56-005541/PN  
(JP56005541/PN)

=> d all

L1 ANSWER 1 OF 1 CAPLUS COPYRIGHT 2003 ACS on STN  
AN 1981:433441 CAPLUS  
DN 95:33441  
TI Photothermographic photosensitive compositions  
PA Ricoh Co., Ltd., Japan  
SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 19 pp.  
CODEN: JKXXAF  
DT Patent  
LA Japanese  
IC G03C001-72; G03C001-52  
CC 74-3 (Radiation Chemistry, Photochemistry, and Photographic Processes)  
FAN.CNT 1

|      | PATENT NO.    | KIND | DATE     | APPLICATION NO. | DATE         |
|------|---------------|------|----------|-----------------|--------------|
| PI   | JP 56005541   | A2   | 19810121 | JP 1979-81726   | 19790627 <-- |
| PRAI | JP 1979-81726 |      | 19790627 |                 |              |

AB Photothermog. photosensitive compns. contain a Co(III) complex, a photoreducing agent which forms a redox couple with the Co complex under light exposure, a H donor, and a ZnO powder. The photothermog. compns. exhibit high sensitivity and give high-quality images. Thus, a film support was coated with a compn. contg. ZnO, cellulose acetate butyrate, [Co(NH3)6](CF3CO2)3, polyethylene glycol, and p-benzoquinone to give a photothermog. imaging sheet. The sheet was imagewise exposed and heated at 150.degree. to give a high-quality copy.

ST photothermog film cobalt complex

IT Photothermography

(photosensitive compns. contg. cobalt complex salts for)

IT 106-51-4, uses and miscellaneous 1314-13-2, uses and miscellaneous  
9004-36-8 25322-68-3 59561-55-6

RL: USES (Uses)

(photothermog. photosensitive compns. contg.)

=>

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—5541

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
G 03 C 1/72  
1/52

識別記号

庁内整理番号  
6791—2H  
6791—2H

⑭ 公開 昭和56年(1981)1月21日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 19 頁)

⑮ 感光感熱性組成物

⑯ 特 願 昭54--81726

⑰ 出 願 昭54(1979)6月27日

⑱ 発 明 者 安盛昭善

東京都大田区中馬込1丁目3番  
6号株式会社リコー内

⑲ 発 明 者 国兼真

東京都大田区中馬込1丁目3番

6号株式会社リコー内

⑳ 発 明 者 谷口淑

東京都大田区中馬込1丁目3番  
6号株式会社リコー内

㉑ 出 願 人 株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番  
6号

㉒ 代 理 人 弁理士 月村茂 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

感光感熱性組成物

2. 特許請求の範囲

1. コバルト(Ⅱ)錯体、光により共存する前記コバルト(Ⅱ)錯体と酸化還元カップルを形成する光還元剤、水素供与体および酸化亜鉛粉末を主成分としてなる感光感熱性組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は感光感熱性組成物に関し、詳しくは活性光照射後、加熱することにより発色して良好なネガ画像が得られるようにした感光感熱性組成物に関する。

現在、一般に利用されあるいは提案されている画像形成用材料は可成りの数にのぼっており、その代表的なものとしては例えば、アルカリ媒体を現像剤とするジアゾ複写材料、銀塩を用いた写真フィルム等がある。しかし、これらの画像形成用材料においては、現像液や定着液を使用しなければならないという欠点がある。

そこで、このような欠点を解消するものとして特開昭50-139722号公報、特開昭50-139723号公報等には支持体上に感光感熱層を設けた画像形成用記録部材が紹介されている。ここでの感光感熱層を構成する感光感熱性組成物は(a)コバルト(Ⅱ)錯体および、(b)キノン、ジアゾニウム塩、ジスルフィドなどの光還元剤を基本成分とするもので、この種の組成物の場合は光照射によつて光還元剤から還元剤が発生し、これが加熱時にコバルト(Ⅱ)錯体を還元変色させることにより画像が形成される。また、こうした感光感熱性組成物は特開昭50-139724号公報にも記載されており、そこではニトロソアロール、ジチオオキシアミド等のキレート化剤を加えることによりコバルト(Ⅱ)錯体の還元を助長して一層鮮明な画像を得るようにしている。いずれにしても、このような感光感熱性組成物の使用によれば、コバルト(Ⅱ)錯体と光還元剤との酸化還元反応によりジアゾ複写材料よりも高感度で画像が得られるという利点はあるが、未

た加工工程前の光感度の点で不十分なため鮮明な画像を得るには長時間の露光を必要とし、さらには均一な発色が得られにくいといった傾向があつた。

本発明の目的は、上記のごとき欠点がなく著しく高感度で、しかも均一な発色が得られる感光感熱性組成物を提供することにある。本発明の他の目的は、その製造が容易に行なえる感光感熱性組成物を提供することにある。

すなわち、本発明の感光感熱性組成物はコバルト(Ⅱ)錯体、光により共存する前記コバルト(Ⅱ)錯体と酸化還元カップルを形成しうる光還元剤、水素供与体および酸化亜鉛粉末を主成分としてゐることを特徴とするものである。

以下に、本発明をさらに詳細に説明する。本発明組成物は(a)コバルト(Ⅱ)錯体、(b)光還元剤、(c)水素供与体、および(d)酸化亜鉛粉末の4種を必須成分としている。前述のとおり、酸化亜鉛粉末を除いたもの、即ちコバルト(Ⅱ)錯体、光還元剤および水素供与体からなる感光感熱性組成

- 3 -

加がない場合よりも反応核が著しく増加し、反応核が感光感熱性組成物の全体に数多く分散して比較的均一に反応が起ることになり、発色ムラがなく感度の高い感光感熱性組成物が得られるものと考えられる。ここで使用される酸化亜鉛には電子写真用ZnO、一般用ZnO(塗料用、化粧品用、ゴム充填用などのもの)、触媒用ZnO等ほとんどの種類の酸化亜鉛があげられる。また、最終的に得られた組成物中の酸化亜鉛粒子の粒径は特に制限はないが、0.1~2.0 $\mu$ m好ましくは0.5~1.0 $\mu$ mが適当である。

コバルト(Ⅱ)錯体は、加熱時の還元によりアンモニア等の塩基性物質を発生する物質であればいずれも使用できるが、勿論常温では安定なものでなければならない。このようなコバルト(Ⅱ)錯体の一つの形態は陰イオン又は陽イオンのいずれも有しない中性の化合物であつてよく、また他の形態は電荷の中和則によつて決められたように、1個又は数個の陽イオン或いは非増感性陰イオンを含むものであつてもよい。

- 5 -

物は、特開昭50-139722号公報に記載され公知である。しかし、この公知の組成物に酸化亜鉛粉末がさらに配合された場合には極めて好ましい結果が得られる。

本発明組成物の活性光照射、次いで行なわれる加熱による発色機構は、先づ可視光照射により光還元剤が水素供与体の存在のもとで還元剤(例えばヒドロキノン)を生じ、この還元剤は加熱によりCo(Ⅱ)錯体と反応し、Co(Ⅱ)錯体が塩基性物質(例えばNH<sub>3</sub>)を発生して分解する。Co(Ⅱ)錯体がアンミン錯体の場合にはアンモニアガスを発生する。Co錯体が分解(酸化)したところは発色し、ここにネガポジ又はポジ-ネガの関係にある発色画像が得られる。

かかる発色機構のもとにZnO粉末がどのように係りあつて感度の向上に寄与しているかについての詳細な検討はなされていないが、ZnOの触媒的な作用、固体塩基としての作用があるとみられ、反応はZnO表面から反応核が拡がっていくものと思われる。このため、ZnO粉末の露

- 4 -

ここでの有用な陽イオンとしては、可溶性のコバルト(Ⅱ)錯体を容易につくる陽イオン、例えばアルカリと第四級アンモニウムの陽イオンである。一方、陰イオンとしては、非増感性陰イオン例えばハライド(Cl, Br, Fなど)、亜硫酸塩、硫酸塩、アルキル又はアリールスルホン酸塩、硝酸塩、亜硝酸塩、過塩素酸塩、カルボキシレート、ヘキサフロロホスフェート、テトラフルオロボレート、その他同類の陰イオンである。

特に好ましいコバルト(Ⅱ)錯体は、電荷の中和則に従つて正味電荷3をもつた非増感性陰イオンの入つた錯体である。pKa値が3.5またはそれ以下(好ましくは3.0~0.0)を有する酸の陰イオンの入つたコバルト(Ⅱ)錯体は、これをCo(Ⅱ)配位子を形成しうる共役π結合システムを含んでいる或る種の化合物を用いるとき、極めて著しい画像形成能力の増加を示す。これは多分、画像形成性コバルト(Ⅱ)錯体の結晶が生じるからだと考えられる。かかる本発明に有用な代表的なコバルト(Ⅱ)錯体には、次のようなもの

- 6 -

があげられる。

ヘキサアンミンコバルト(Ⅱ)パークロレート  
 ヘキサアンミンコバルト(Ⅱ)アセテート  
 ヘキサアンミンコバルト(Ⅱ)チオシアネート  
 ヘキサアンミンコバルト(Ⅱ)トリフルオロアセテート  
 クロロペンタアンミンコバルト(Ⅱ)ブロマイド  
 ブロモペンタアンミンコバルト(Ⅱ)ブロマイド  
 アクオペンタアンミンコバルト(Ⅱ)ナイトレート  
 ビス(エチレンジアミン)ジアンミンコバルト(Ⅱ)パークロレート  
 ビス(エチレンジアミン)ジアセテートコバルト(Ⅱ)クロライド  
 トリエチレンテトラジクロロコバルト(Ⅱ)クロライド  
 トリエチレンテトラジクロロコバルト(Ⅱ)アセテート  
 ビス(メチルアミン)テトラアンミンコバルト(Ⅱ)ヘキサフルオロホスフェート  
 アクオペンタ(メチルアンミン)コバルト(Ⅱ)ナイトレート

クロロペンタ(エチルアンミン)コバルト(Ⅱ)クロライド  
 トリニトロトリシアミンコバルト(Ⅱ)  
 トリニトロトリ(メチルアンミン)コバルト(Ⅱ)  
 トリス(エチレンジアミン)コバルト(Ⅱ)アセテート  
 トリス(1,3-プロパンジアミン)コバルト(Ⅱ)トリフルオロアセテート  
 ビス(ジメチルグリオキシム)ビスピリジンコバルト(Ⅱ)トリクロロアセテート  
 N, N'-エチレンビス(サリチリデンイミン)ビスアンミンコバルト(Ⅱ)ブロマイド  
 ビス(ジメチルグリオキシム)エチルアクオコバルト(Ⅱ)  
 ユースーパーオキソテカアンミンジコバルト(Ⅱ)パークロレート  
 ナトリウムジクロロエチレンジアミンジアセテートコバルト(Ⅱ)  
 ペンタアンミンカーボネートコバルト(Ⅱ)ナイトレート  
 トリス(クリシネート)コバルト(Ⅱ)

- 7 -

- 8 -

トランス[ビス(エチレンジアミン)クロロチオシアネートコバルト(Ⅱ)]サルファイト  
 トランス[ビス(エチレンジアミン)ジアジドコバルト(Ⅱ)]クロライド  
 シス[ビス(エチレンジアミン)アミンアジドコバルト(Ⅱ)]ヘキサエート  
 トリス(エチレンジアミン)コバルト(Ⅱ)クロライド  
 トランス[ビス(エチレンジアミン)ジクロロコバルト(Ⅱ)]クロライド  
 ビス(エチレンジアミン)ジチオシアネートコバルト(Ⅱ)フルオライド  
 トリエチレンテトラアンミンジニトロコバルト(Ⅱ)ヨーデイト  
 トリス(エチレンジアミン)コバルト(Ⅱ)2-ピリジルカルボキシレート

次に光還元剤について説明する。ここにいう“光還元剤”とは、還元剤(このものはコバルト(Ⅱ)錯体とともにレッドツクスカップルを形成する)を生ずるために、分子の光分解又は光誘発転位を行ない得る物質を意味している。この還元剤は瞬間的に又は加熱によりコバルト(Ⅱ)錯体

を還元する。このような光還元剤にはキノン、ジスルフィド、ジアゾアントロン、ジアゾニウム塩、ジアゾフェナントロン、芳香族アジド、芳香族カルバジド、アシロイン、芳香族ケトン、ジアゾスルホネートを用いるのが特に好ましい。

本発明に使用されるジスルフィド光還元剤は、1個又は2個の芳香族基がイオウ原子に結合している芳香族ジスルフィドである。芳香族ケトンには1個又は2個の芳香族基がカルボニル基に結合しているものが用いられる。アシロイン

は  $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{CH}- \\ \text{OH} \end{array}$  基に結合した2個の芳香族基を有

し、この基の水素原子の1個は置換されているもよい。芳香族ジスルフィド、芳香族ケトンおよびアシロイン光還元剤にある非芳香族は各種の型をとることができるが、脱化水素基例えば1~20個の炭素原子を有するアルキル基が好ましい。

ジスルフィド、アジド、カルバジド及びジアゾスルホネートの光還元剤の芳香族基は、単環

- 9 -

- 10 -

又は結合環の芳香族環構造例えば環炭、イオウ又は窒素のヘテロ原子を有する5員又は6員の芳香族環を有していてもよい。この芳香族環は勿論以下にあげるような各種の置換基即ち、低級アルキル（炭素数1～6）、低級アルケニル（炭素数2～6）、低級アルキニル（炭素数2～6）、ベンジル、スチリル、フェニル、ビフェニル、ナフチル、アルコキシ（例えばメトキシ、エトキシなど）、アリーロキシ（例えばフェノキシ）、カルボアルコキシ（例えばカルボメトキシ、カルボエトキシなど）、カルボアリーロキシ（例えばカルボフェノキシ、カルボナフトキシなど）、アシロキシ（例えばアセトキシ、ベンゾキシなど）、アシル（例えばアセチル、ベンゾイルなど）、ハロゲン（すなわちフルオリド、クロライド、ブロマイド、ヨウダイドなど）、シアノ、アジド、ニトロ、ハロアルキル（例えばトリフルオロメチル、トリフルオロエチルなど）、アミノ（例えばジメチルアミノ）、アミド（例えばアセトアミド、ベ

-11-

特開昭56-5541(4)

ンズアミドなど）、アンモニウム（例えばトリメチルアンモニウム）、アゾ（例えばフェニルアゾ）、スルホニル（例えばメチルスルホニル、フェニルスルホニルなど）、スルホキシ（例えばメチルスルホキシ）、スルホニウム（例えばジメチルスルホニウム）、シリル（例えばトリメチルシリル）、およびチオエーテル（例えばメチルメルカプト）である。

代表的なジスルフィド、ジアゾアントロン、ジアゾフェナントロン、芳香族カルバジド、芳香族アジド、ジアゾニウム塩及び芳香族スルホネートは次のときものである。

- 1) 1-ナフチルジスルフィド
- 2)  $\beta$ -ナフチルジスルフィド
- 3) 9-アントリルジスルフィド
- 4) シクロヘキシル2-ナフチルジスルフィド
- 5) ジフェニルメチル2-ナフチルジスルフィド
- 6) 2-ドデシル1'-ナフチルジスルフィド
- 7) チオクト酸
- 8) 2,2'-ビス(ヒドロキシメチル)ジフェニルジスルフィド

-12-

- 9) 10-ジアゾアントロン
- 10) 2-メトキシ-10-ジアゾアントロン
- 11) 3-ニトロ-10-ジアゾアントロン
- 12) 3,6-ジエトキシ-10-ジアゾアントロン
- 13) 3-クロロ-10-ジアゾアントロン
- 14) 4-エトキシ-10-ジアゾアントロン
- 15) 4-(1-ヒドロキシエチル)-10-ジアゾアントロン
- 16) 2,7-ジエチル-10-ジアゾアントロン
- 17) 9-シアゾ-10-フェナントロン
- 18) 3,6-ジメチル-9-シアゾ-10-フェナントロン
- 19) 2,7-ジメチル-9-シアゾ-10-フェナントロン
- 20) 4-アジド安息香酸
- 21) 4-ニトロフェニルアジド
- 22) 4-ジメチルアミノフェニルアジド
- 23) 2,6-ジ-4-アジドベンジリデン-4-メチルシクロヘキサノ
- 24) 2-アジド-1-オクタールカルバモイルベンズイミダゾール

-13-

- 25) 2,5-ビス(4-アジドフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール
- 26) 1-アジド-4-メトキシナフタレン
- 27) 2-カルバジド-1-ナフトール
- 28) ベンゾフェノン
- 29) 2-ニトロベンゾフェノン
- 30) ジアミノベンゾフェノン
- 31) ナフタロフェノン
- 32) フェニル(1-メトキシベンジル)ケトン
- 33) フェニル-1-(1-フェノキシ)ベンジルケトン
- 34) フェニル-1-(2-クロロフェノキシ)ベンジルケトン
- 35) フェニル-1-(4-クロロフェノキシ)ベンジルケトン
- 36) フェニル-1-(2-ブロモフェノキシ)ベンジルケトン
- 37) フェニル-1-(2-ヨードフェノキシ)ベンジルケトン
- 38) フェニル-1-(4-フェノキシ)ベンジルケトン

-14-

- 39) フェニル-1-(4-ベンゾイルフェノキシ)ベンジルケトン
- 40) 4-(ジアミルアミド)ベンゼンジアゾニウムテトラフルオロボレート
- 41) 2-メチル-4-ジエチルアミノベンゼンジアゾニウムテトラフルオロボレート
- 42) 4-(オキサゾリジノ)ベンゼンジアゾニウムテトラフルオロボレート
- 43) 4-(シクロヘキシルアミノ)ベンゼンジアゾニウムテトラフルオロボレート
- 44) 2-ニトロ-4-メルホリノベンゼンジアゾニウムヘキサフルオロホスフエート
- 45) 4-(9-カルバゾイル)ベンゼンジアゾニウムヘキサフルオロホスフエート
- 46) 4-(ジヒドロキシエチルアミノ)-3-メチルベンゼンジアゾニウムヘキサフルオロホスフエート
- 47) 4-ジエチルアミノベンゼンジアゾニウムヘキサクロスタネート
- 48) 4-ジメチルアミノ-3-メチルベンゼンジアゾニウムヘキサクロスタネート
- 49) 2-メチル-4-(N-メチル-N-ヒドロキシプロピルアミノ)ベンゼンジアゾニウムヘキサクロスタネート

-15-

- 50) 4-ジメチルアミノベンゼンジアゾニウムテトラクロロジネート
- 51) 4-ジメチルアミノ-3-エトキシベンゼンジアゾニウムクロロジネート
- 52) 4-ジエチルアミノベンゼンジアゾニウムテトラクロロジネート
- 53) 4-ジエチルアミノベンゼンジアゾニウムヘキサフルオロホスフエート
- 54) 2-カルボキシ-4-ジメチルアミノベンゼンジアゾニウムヘキサフルオロホスフエート
- 55) 3-(2-ヒドロキシエトキシ)-4-ピロリジノベンゼンジアゾニウムヘキサフルオロホスフエート
- 56) 4-メトキシベンゼンジアゾニウムヘキサフルオロホスフエート
- 57) 2,5-ジエトキシ-4-アセトアミドベンゼンジアゾニウムヘキサフルオロホスフエート
- 58) 4-メチルアミノ-3-エトキシ-6-クロロベンゼンジアゾニウムヘキサフルオロホスフエート
- 59) 3-メトキシ-4-ジエチルアミノベンゼンジアゾニウムヘキサフルオロホスフエート

-16-

- 60) ジ(1-ナフチル)アクトイン
- 61) ジ(2-ナフチル)アクトイン
- 62) ベンゾイン
- 63) ベンゾインアセテート
- 64) ベンゾインメチルエーテル
- 65) ベンゾインフェニルエーテル
- 66) ベンゾイン2-プロモフェニルエーテル
- 67) ベンゾイン4-クロロフェニルエーテル
- 68) ベンゾイン4-フェノキシフェニルエーテル
- 69) ベンゾイン4-ベンゾイルフェニルエーテル
- 70) ベンゾイン2-ヨードフェニルエーテル
- 71) ベンゾイン2-クロロフェニルエーテル
- 72) 2-フェニルベンゾイン
- 73) 2-(1-ナフトール)ベンゾイン
- 74) 2-オ-プチルベンゾイン
- 75) 2-ヒドロキシメチルベンゾイン
- 76) 2-(2-シアノエチル)ベンゾイン
- 77) 2-(5-ベンチル)ベンゾイン

キノンが光還元剤として有効であることは既述のとおりであり、好ましいものとしてo-又

-17-

はp-ベンゾキノン、o-又はp-ナフトキノン、フェナントレンキノンおよびアントラキノンがあげられる。これらキノンは、その反応する還元剤の転換を防がない任意の置換基または数種の置換基で置換されていてもよく、または置換基がなくてもよい。各種の置換基が知られており、これらの置換基には第1、第2又は第3アルキル、アルケニルおよびアルキニル、アリール、アルコキシ、アリールオキシ、アルキルアリールオキシ、ヒドロキシアリル、ヒドロキシアルコキシ、アルコキシアリル、アシロキシアリル、アリールオキシアリル、アロイルオキシアリル、アリールオキシアルコキシ、アルキルカルボニル、カルボニル、第1又は第2アミノ、アミノアルキル、アミドアルキル、アニリノ、ピペリジノ、ピロリジノ、メルホリノ、ニトロ、ハライドおよびその他の同族置換基があるが、これらに限定されるものではない。このようなアリール置換基は好ましくはフェニル置換基であり、このようなアルキル、

-18-



アルケニルおよびアルキニルの置換基は、単独の置換基で存在していてもまたはその他の原子、代表的には20（好ましくは6）又はそれ以下の炭素原子と組み合わせて存在していてもよい。

活性水素原子の別の供給源と組合わせて用いられる特定の代表的キノン類としては、2,5-ジメチル-1,4-ベンゾキノン、2,6-ジメチル-1,4-ベンゾキノン、ジユロキノン、2-(1'-ホルミル-1-メチルエチル)-5-メチル-1,4-ベンゾキノン、2-メチル-1,4-ベンゾキノン、2-フエニル-1,4-ベンゾキノン、2,5-ジメチル-6-(1-ホルミルエチル)-1,4-ベンゾキノン、2-(2-シクロヘキサノイル)-3,6-ジメチル-1,4-ベンゾキノン、1,4-ナフトキノン、2-メチル-1,4-ナフトキノン、2,3-ジメチル-1,4-ナフトキノン、2,3-ジクロロ-1,4-ナフトキノン、2-チオメチル-1,4-ナフトキノン、2-(1-ホルミル-2-プロピル)-1,4-ナ

-19-

フトキノン、2-(2-ベンゾイルエチル)-1,4-ナフトキノン、9,10-フエナントレンキノン、2-4-ブチル-9,10-アントラキノン、2-メチル-1,4-アントラキノン、2-メチル-9,10-アントラキノンなどがあげられる。

好ましい類に属する光還元剤は内部に水素供給源を有するキノン類、すなわち活性水素原子を有するキノン類である。このようなキノンは、活性水素原子を内部に有していないキノンに較べて、露光により還元されやすい。活性水素のないキノンを外部からの水素原子の供給源と組み合わせて用いたときでも、また内部に水素供給源を有するキノンを外部からの水素源化合物を与えずに同時に用いたときでも、内部水素源キノンはきわめて容易な光還元性を示し残れる。内部水素源キノンを外部水素源化合物と共に用いたときは、一般に光還元がさらに容易になる。しかし、外部水素源化合物を用いないときは、内部水素源キノンの効果は小さい。

-20-

光還元性のきわめて容易なキノンを用いると、同じような露光に対しては写真要素の画像濃度が改良され、さらに露光時間が短くとも同じような画像濃度を生じる。従つて、内部水素源キノンを用いると写真スピードを大きくしたり及び/又は画像濃度を大きくすることができる。

特に好ましい内部水素源キノンは、環の5位と8位に少なくとも1個の水素原子を有する5,8-ジヒドロ-1,4-ナフトキノンである。その他の好ましい内部水素源キノンは、水素原子が炭素原子に結合しており、オキシ置換基の炭素原子又はアミン置換基の窒素原子が炭素原子に結合しており、更に炭素と水素の結合が少なくとも1個のキノンカルボニル二重結合の位置から3又は4結合離れているものである。「アミン置換基」の用語にはアミドとイミンとの両置換基が包含される。2置換アミノ置換基が好ましく、また1,4-ベンゾキノンおよびナフトキノンであつて、1個又は数個の1'-又は2'-ヒドロキシアルキル、アルコキシ（但し

-21-

アルコキシアルコキシ、特に1'-又は2'-アルコキシアルコキシ、ヒドロキシアルコキシなど）、1'-又は2'-アルコキシアルキル、アリーアルコキシ、1'-又は2'-アシロキシアルキル、1'-又は2'-アリーロキシアルキル、アリーロキシアルコキシ、1'-又は2'-アミノアルキル（好ましくは1'-又は2'-アミノアルキル、但しこのアミノ基はアルキル基の他に2個の置換基を有する）、1'-又は2'-アロイルオキシアルキル、アルキルアリールアミノ、ジアルキルアミノ、N,N-ビス(1-シアノアルキル)アミノ、N-アリール-N-(1-シアノアルキル)アミノ、N-アルキル-N-(1-シアノアルキル)アミノ、N,N-ビス(1-カルボキシアルキル)アミノ、N-アリール-N-(1-カルボキシアルキル)アミノ、N-アルキル-N-(1-カルボキシアルキル)アミノ、N,N-ビス(1-ニトロアルキル)アミノ、N-アルキル-N-(1-ニトロアルキル)アミノ、N-アリール-N-(1-

-22-

-ニトロアルキル)アミノ、N、N-ビス(1-アシルアルキル)アミノ、N-アルキル-N-(1-アシルアルキル)アミノ、N-アリール-N-(1-アシルアルキル)アミノ、N-アリール-N-(1-アシルアルキル)アミノ、ピロリノ、ピロリジノ、ピペリジノ、および/またはモルホリノ基を2位及び/又は3位に有するものが特に好ましい。その他の置換基を有していても勿論よい。2位および/または3位に前述の好ましいキノン置換基を1個又は数個有する非置換5,8-ジヒドロ-1,4-ナフトキノンおよび5,8-ジヒドロ-1,4-ナフトキノンもまた好ましい内部水素源キノンである。

内部水素源キノンに更に縮合環が存在していても勿論よい。例えば、1,4-ジヒドロアントラキノンは内部水素源キノンとして有用な5,8-ジヒドロ-1,4-ナフトキノンを含有している。内部水素源キノンのアリール置換基及び置換基部分は好ましくはフェニルかフェニレ

-23-

ンであり、一方、脂肪族炭化水素置換基および置換基部分は好ましくは20個又はそれ以下の炭素原子を有し、最も好ましくは6個又はそれ以下の炭素原子を有する。代表的な好ましい内部水素源キノンは下記のとおりである。

- 1) 5,8-ジヒドロ-1,4-ナフトキノン
- 2) 5,8-ジヒドロ-2,5,8-トリメチル-1,4-ナフトキノン
- 3) 2,5-ビス(ジメチルアミノ)-1,4-ベンゾキノン
- 4) 2,5-ジメチル-3,8-ビス(ジメチルアミノ)-1,4-ベンゾキノン
- 5) 2,5-ジメチル-3,6-ビスピロリジノ-1,4-ベンゾキノン
- 6) 2-エトキシ-5-メチル-1,4-ベンゾキノン
- 7) 2,6-ジメトキシ-1,4-ベンゾキノン
- 8) 2,5-ジメトキシ-1,4-ベンゾキノン
- 9) 2,6-ジエトキシ-1,4-ベンゾキノン
- 10) 2,5-ジエトキシ-1,4-ベンゾキノン
- 11) 2,5-ビス(2-メトキシエトキシ)-1,4-ベンゾキノン

-24-

- 12) 2,5-ビス(β-フェノキシエトキシ)-1,4-ベンゾキノン
- 13) 2,5-ジフェネトキシ-1,4-ベンゾキノン
- 14) 2,5-ジ-n-プロポキシ-1,4-ベンゾキノン
- 15) 2,5-ジ-イソプロポキシ-1,4-ベンゾキノン
- 16) 2,5-ジ-n-ブトキシ-1,4-ベンゾキノン
- 17) 2,5-ジ-sec-ブトキシ-1,4-ベンゾキノン
- 18) 1,1'-ビス(5-メチル-1,4-ベンゾキノン-2-イル)ジエチルエーテル
- 19) 2-メチル-5-モルホリノメチル-1,4-ベンゾキノン
- 20) 2,3,5-トリメチル-6-モルホリノメチル-1,4-ベンゾキノン
- 21) 2,5-ビス(モルホリノメチル)-1,4-ベンゾキノン
- 22) 2-ヒドロキシメチル-3,5,6-トリメチル-1,4-ベンゾキノン

-25-

- 23) 2-(1-ヒドロキシエチル)-5-メチル-1,4-ベンゾキノン
- 24) 2-(1-ヒドロキシ-n-プロピル)-5-メチル-1,4-ベンゾキノン
- 25) 2-(1-ヒドロキシ-2-メチル-n-プロピル)-5-メチル-1,4-ベンゾキノン
- 26) 2-(1,1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル)-5-メチル-1,4-ベンゾキノン
- 27) 2-(1-アセトキシエチル)-5-メチル-1,4-ベンゾキノン
- 28) 2-(1-メトキシエチル)-5-メチル-1,4-ベンゾキノン
- 29) 2-(2-ヒドロキシエチル)-3,5,6-トリメチル-1,4-ベンゾキノン
- 30) 2-エトキシ-5-フェニル-1,4-ベンゾキノン
- 31) 2-イソプロポキシ-5-フェニル-1,4-ベンゾキノン
- 32) 1,4-ジヒドロ-1,4-ジメチル-9,10-アントラキノン
- 33) 2-ジメチルアミノ-1,4-ナフトキノン

-26-

- 34) 2-メトキシ-1, 4-ナフトキノ  
35) 2-ベンゾイルオキシ-1, 4-ナフトキノ  
36) 2-メトキシ-3-クロロ-1, 4-ナフト  
キノ  
37) 2, 3-ジメトキシ-1, 4-ナフトキノ  
38) 2, 3-ジエトキシ-1, 4-ナフトキノ  
39) 2-エトキシ-1, 4-ナフトキノ  
40) 2-フェネトキシ-1, 4-ナフトキノ  
41) 2-(2-メトキシエトキシ)-1, 4-ナ  
フトキノ  
42) 2-(2-エトキシエトキシ)-1, 4-ナ  
フトキノ  
43) 2-(2-フェノキシ)エトキシ-1, 4-  
ナフトキノ  
44) 2-エトキシ-5-メトキシ-1, 4-ナフ  
トキノ  
45) 2-エトキシ-6-メトキシ-1, 4-ナフ  
トキノ  
46) 2-エトキシ-7-メトキシ-1, 4-ナフ  
トキノ  
47) 2-n-プロポキシ-1, 4-ナフトキノ

-27-

- 62) 2-ヒドロキシメチル-3-メチル-1, 4-  
ナフトキノ  
63) 2-(1-ヒドロキシエチル)-1, 4-ナフ  
トキノ  
64) 2-(2-ヒドロキシエチル)-1, 4-ナフ  
トキノ  
65) 2-(1, 1-ジメチル-2-ヒドロキシエ  
チル)-1, 4-ナフトキノ  
66) 2-プロモ-3-イソプロポキシ-1, 4-  
ナフトキノ  
67) 2-エトキシ-3-メチル-1, 4-ナフト  
キノ  
68) 2-クロロ-3-ピペリジノ-1, 4-ナフ  
トキノ  
69) 2-モルホリノ-1, 4-ナフトキノ  
70) 2, 3-ジピリジノ-1, 4-ナフトキノ  
71) 2-ベンジルアミノ-3-クロロ-1, 4-  
ナフトキノ  
72) 2-メチルオキシカルボニルメトキシ-1,  
4-ナフトキノ  
73) 2-(N-エチル-N-ベンジルアミノ)-  
3-クロロ-1, 4-ナフトキノ

-29-

特開昭56-5541(8)

- 48) 2-(3-ヒドロキシプロポキシ)-1, 4-  
ナフトキノ  
49) 2-イソプロポキシ-1, 4-ナフトキノ  
50) 7-メトキシ-2-イソプロポキシ-1, 4-  
ナフトキノ  
51) 2-n-プロトキシ-1, 4-ナフトキノ  
52) 2-sec-プロトキシ-1, 4-ナフトキノ  
53) 2-n-ペントキシ-1, 4-ナフトキノ  
54) 2-n-ヘキシキシ-1, 4-ナフトキノ  
55) 2-n-ヘプトキシ-1, 4-ナフトキノ  
56) 2-アセトキシメチル-3-メチル-1, 4-  
ナフトキノ  
57) 2-メトキシメチル-3-メチル-1, 4-  
ナフトキノ  
58) 2-(p-アセトキシエチル)-1, 4-ナフ  
トキノ  
59) 2-N, N-ビス(シアノメチル)アミノメ  
チル-3-メチル-1, 4-ナフトキノ  
60) 2-メチル-3-モルホリノメチル-1, 4-  
ナフトキノ  
61) 2-ヒドロキシメチル-1, 4-ナフトキノ

-28-

- 74) 2-モルホリノ-3-クロロ-1, 4-ナフ  
トキノ  
75) 2-ピペリジノ-3-クロロ-1, 4-ナフ  
トキノ  
76) 2-ジエチルアミノ-3-クロロ-1, 4-  
ナフトキノ  
77) 2-ジエチルアミノ-1, 4-ナフトキノ  
78) 2-ピペリジノ-1, 4-ナフトキノ  
79) 2-(2-ヘキシルオキシ)-1, 4-ナフ  
トキノ  
80) 2-ネオ-ペンチルオキシ-1, 4-ナフト  
キノ  
81) 2-(2-n-ペンチルオキシ)-1, 4-  
ナフトキノ  
82) 2-(3-メチル-n-プロトキシ)-1, 4-  
ナフトキノ  
83) 2-(6-ヒドロキシ-n-ヘキシキシ)-  
1, 4-ナフトキノ  
84) 2-(6-ヒドロキシ-n-ヘキシキシ)-  
1, 4-ナフトキノ  
85) 2-エトキシ-3-クロロ-1, 4-ナフト  
キノ

-30-

- 86) 2-エトキシ-3-クロロ-1,4-ナフトキノ  
ン
- 87) 2-ジ(フェニル)メトキシ-1,4-ナフト  
キノ
- 88) 2-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-クロ  
ロ-1,4-ナフトキノ
- 89) 2-メチル-3-(1-ヒドロキシメチル)  
エチル-1,4-ナフトキノ
- 90) 2-アセチル-3-クロロ-1,4-ナフト  
キノ
- 91) 2-(2-ヒドロキシエチル)-3-プロモ  
-1,4-ナフトキノ
- 92) 2,3-ジモルホリノ-1,4-ナフトキノ  
ン
- 93) 2-エチルアミノ-3-ピペリジノ-1,4-  
ナフトキノ
- 94) 2-エトキシメチル-1,4-ナフトキノ
- 95) 2-フェノキシメチル-1,4-ナフトキノ
- その他、2H-ベンズイミダゾールもまた不  
安定な水素原子の存在下で活性放射線を照射し  
た時に還元剤であるジヒドロベンズイミダゾー  
ルを形成するので、光還元剤として使用できる。

-31-

本発明に有用な2H-ベンズイミダゾールと  
してはハロゲン原子、シアノ基、カルボキシル  
基、ニトロ基、カルボニル含有基等のような電  
子吸引基を有する化合物を包含するが、1又は  
2以上の電子供与基をもつ2H-ベンズイミダ  
ゾールを使用することが好ましい。何故ならば、  
電子供与基により発光時に2H-ベンズイミダ  
ゾールから生成するジヒドロベンズイミダゾー  
ルがより容易に酸化されるからである。電子供  
与基の例としては水酸基：アルコキシ基：第1  
級、第2級又は第3級アミノ基例えばアミノ、  
アルキルアミノ、ジアルキルアミノ、アリール  
アミノ、ジアリールアミノ、アラルキルアミノ、  
ジアラルキルアミノ、モルホリノ、ピペリジノ  
などの基：アルキルアゾ：アルケニル：ステリ  
ルなどがあげられる。一般に、アルキル基部分  
の炭素数が20又はそれ以下であることが好ま  
しく、最も好ましくは6又はそれ以下である。  
アリール基部分はフェニル基であることが好ま  
しい。代表的な2H-ベンズイミダゾールの例

-32-

は次のとおりである。

- 96) 2,2-ジメチル-2H-ベンズイミダゾー  
ル
- 97) 2,2-ジエチル-2H-ベンズイミダゾー  
ル
- 98) 2,2-ジ-n-ヘキシル-2H-ベンズイ  
ミダゾール
- 99) スピロ(2H-ベンズイミダゾール-2,1'-  
シクロヘキサン)
- 100) ジスピロ(2H-ベンズイミダゾール-2,  
1'-シクロヘキサン-4,2'-2H-ベン  
ズイミダゾール)
- 101) 2,2-ジベンジル-2H-ベンズイミダゾ  
ール
- 102) 2,2-ジフェニル-2H-ベンズイミダゾ  
ール
- 103) 2,2-ジメチル-4-n-ブチル-2H-  
ベンズイミダゾール
- 104) 2,2-ジフェニル-5-n-ヘキシル-  
2H-ベンズイミダゾール
- 105) 2'-メチルスピロ(2H-ベンズイミダゾ  
ール-2,1'-シクロヘキサン)

-33-

- 106) 3'-メチルスピロ(2H-ベンズイミダゾ  
ール-2,1'-シクロヘキサン)
- 107) 4'-メチルスピロ(2H-ベンズイミダゾ  
ール-2,1'-シクロヘキサン)
- 108) 2',6'-ジメチルスピロ(2H-ベンズイ  
ミダゾール-2,1'-シクロヘキサン)
- 109) 5-メチルスピロ(2H-ベンズイミダゾ  
ール-2,1'-シクロヘキサン)
- 110) 5,6-ジメチルスピロ(2H-ベンズイ  
ミダゾール-2,1'-シクロヘキサン)
- 111) 5,5'-ジメチルジスピロ(2H-ベンズイ  
ミダゾール-2,1'-シクロヘキサン-4',  
2'-2H-ベンズイミダゾール)
- 112) 5,6,5',6'-テトラメチルジスピロ(2H-  
ベンズイミダゾール-2,1'-シクロヘキ  
サン-4',2'-2H-ベンズイミダゾール  
-2,1'-シクロヘキサン-4',2'-2H-  
ベンズイミダゾール)
- 113) 4-プロモ-2,2-ジメチル-2H-ベン  
ズイミダゾール
- 114) 5-ヨード-2,2-ジメチル-2H-ベン  
ズイミダゾール
- 115) 5-クロロスピロ(2H-ベンズイミダゾ  
ール-2,1'-シクロヘキサン)

-34-

- 116) 4-クロロスピロ(2H-ベンズイミダゾール-2, 1'-シクロヘキサン)  
 117) 2, 2-ジエチル-4-トリクロロメチル-2H-ベンズイミダゾール  
 118) 2, 2-ジフェニル-4-トリクロロメチル-2H-ベンズイミダゾール  
 119) 2', 3', 4', 5', 6'-ペンタクロロスピロ(2H-ベンズイミダゾール-2, 1'-シクロヘキサン)  
 120) 5-トリフロロメチルスピロ(2H-ベンズイミダゾール-2, 1'-シクロヘキサン)  
 121) 2, 2-ジペンジル-4-メトキシ-2H-ベンズイミダゾール  
 122) 2, 2-ジエチル-4-イソプロポキシ-2H-ベンズイミダゾール  
 123) 2, 2-ジエチル-5-エトキシ-2H-ベンズイミダゾール  
 124) 5-メトキシスピロ(2H-ベンズイミダゾール-2, 1'-シクロヘキサン)  
 125) 4-エトキシスピロ(2H-ベンズイミダゾール-2, 1'-シクロヘキサン)  
 126) 5-イソプロポキシスピロ(2H-ベンズイミダゾール-2, 1'-シクロヘキサン)

-35-

- 127) 2'-メトキシスピロ(2H-ベンズイミダゾール-2, 1'-シクロヘキサン)  
 128) 3'-ネオペンチキスピロ(2H-ベンズイミダゾール-2, 1'-シクロヘキサン)  
 129) 4, 4'-ジメトキシスピロ(2H-ベンズイミダゾール-2, 1'-シクロヘキサン-4, 2'-2H-ベンズイミダゾール)  
 130) 5, 5'-ジイソプロポキシ-2'-メトキシスピロ(2H-ベンズイミダゾール-2, 1'-シクロヘキサン-4', 2'-2H-ベンズイミダゾール)  
 131) 2, 2-ジメチル-4-アミノ-2H-ベンズイミダゾール  
 132) 2, 2-ジメチル-4-(N, N-ジメチルアミノ)-2H-ベンズイミダゾール  
 133) 2, 2-ジメチル-5-(N-フェニルアミノ)-2H-ベンズイミダゾール  
 134) 2, 2-ジメチル-5-(N-トリアミノ)-2H-ベンズイミダゾール  
 135) 4-(N, N-ジフェニルアミノ)スピロ(2H-ベンズイミダゾール-2, 1'-シクロヘキサン)  
 136) 4-(N-フェニルアミノ)スピロ(2H-ベンズイミダゾール-2, 1'-シクロヘキサン)

-36-

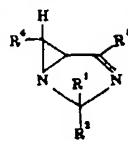
- 137) 2'-ホルリノスピロ(2H-ベンズイミダゾール-2, 1'-シクロヘキサン)  
 138) 2, 2-ジフェニル-4-ピペリジノ-2H-ベンズイミダゾール  
 139) 2, 2-ジフェニル-5-メチルアゾ-2H-ベンズイミダゾール  
 140) 2'-メチルアゾスピロ(2H-ベンズイミダゾール-2, 1'-シクロヘキサン)  
 141) 2, 2-ジメチル-5-ステリル-2H-ベンズイミダゾール  
 142) 2, 2-ジメチル-4-ビニル-2H-ベンズイミダゾール  
 143) 5-ビニルスピロ(2H-ベンズイミダゾール-2, 1'-シクロヘキサン)  
 144) 2, 2-ジフェニル-5-ニトロ-2H-ベンズイミダゾール  
 145) 5-カルボメトキシスピロ(2H-ベンズイミダゾール-2, 1'-シクロヘキサン)

また、1, 3-ジアザビシクロ[3, 1, 0]ヘキシ-3-エン類も活性放射線および熱にさらすことにより連続的に還元剤前駆物質及び還元剤を生成する能力のある還元剤として使用

-37-

できる。

1, 3-ジアザビシクロ[3, 1, 0]ヘキシ-3-エンの感光性は一義的には環状構造の機能であるから、このタイプのどの化合物も本発明に使用できる。1, 3-ジアザビシクロ[3, 1, 0]ヘキシ-3-エンは、種々の組合せの置換基を有することが知られている。本発明の実施に有用かつ代表的な1, 3-ジアザビシクロ[3, 1, 0]ヘキシ-3-エンは、次の式を有する化合物として定義される。



(ただし、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は水素、アルキル(シクロアルキルを含む)、アラルキル、アルカリルおよびアリール置換基から独立に選ばれるか、またはR<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は両者の組合せによりアルキレン置換基、好ましくは5又は6員環を形成し、R<sup>3</sup>はアリール基;又はシア

-38-

ノ基、カルボキシ基、ニトロ基あるいはカルボニル含有基のような電子吸収基であり、R<sup>4</sup>はアリール又はアルキル基である。]

この1, 3-ジアザビシクロ〔3, 1, 0〕ヘキシ-3-エンに代えて、1位の置換原子を第4級化する場合、その置換原子はアルキル、アラルキル又は水素を有することができる。また、前記アルキル基、アリール基および置換部分は更にモノ-又はジ-置換により置換できる。代表的なアリール及びアルキル基としてはアルキル、ベンジル、ステリル、フェニル、ビフェニル、ナフチル、アルコキシ(例えばメトキシ、エトキシ等)、アリールオキシ(例えばフェノキシ)、カルボアルコキシ(例えばカルボメトキシ、カルボエトキシ等)、カルボアリールオキシ(例えばカルボフェノキシ、カルボナフトキシ等)、アシルオキシ(例えばアセトキシ、ベンゾキシ等)、アシル(例えばアセチル、ベンゾイル等)、ハロゲン(例えばフッ素、塩素、臭素、イッ素)、シアノ、アジド、ニトロ、ハロ

-39-

アルキル(例えばトリフロロメチル、トリフロロエチル等)、アミノ(例えばジメチルアミノ)、アミド(例えばアセトアミド、ベンズアミド等)、アンモニウム(例えばトリメチルアンモニウム)、アゾ(例えばフェニルアゾ)、スルホニル(例えばメチルスルホニル、フェニルスルホニル等)、スルホキシ(例えばメチルスルホキシ)、スルホニウム(例えばジメチルスルホニウム)、シリル(例えばトリメチルシリル)、およびチオエーテル(例えばメチルチオ)基がある。一般に、一般に、20又はそれ以下の、最悪には6又はそれ以下の炭素原子を有するアルキル及びアルケレン置換基及び置換部分を使用することが好ましい。アリール置換基及び置換部分はフェニル又はナフチル基であることが好ましい。

代表的な1, 3-ジアザビシクロ〔3, 1, 0〕ヘキシ-3-エン光還元剤としては下記のもの

146) 4, 6-ジフェニル-1, 3-ジアザビシクロ〔3, 1, 0〕ヘキシ-3-エン

-40-

- 147) 4-フェニル-6-(4-ニトロフェニル)-1, 3-ジアザビシクロ〔3, 1, 0〕ヘキシ-3-エン
- 148) 2, 4, 6-トリフェニル-1, 3-ジアザビシクロ〔3, 1, 0〕ヘキシ-3-エン
- 149) 2, 4-ジフェニル-6-(4-ニトロフェニル)-1, 3-ジアザビシクロ〔3, 1, 0〕ヘキシ-3-エン
- 150) 2, 2-ジシクロプロピル-4-フェニル-6-(4-ニトロフェニル)-1, 3-ジアザビシクロ〔3, 1, 0〕ヘキシ-3-エン
- 151) 2, 6-ジフェニル-4-シアノ-1, 3-ジアザビシクロ〔3, 1, 0〕ヘキシ-3-エン
- 152) 2-(1-ナフチル)-4, 6-ジ(クロロフェニル)-1, 3-ジアザビシクロ〔3, 1, 0〕ヘキシ-3-エン
- 153) 2-メチル-4-フェニル-6-(4-ニトロフェニル)-1, 3-ジアザビシクロ〔3, 1, 0〕ヘキシ-3-エン
- 154) 2-α-プロピル-4-フェニル-6-(4-ニトロフェニル)-1, 3-ジアザビシクロ〔3, 1, 0〕ヘキシ-3-エン

-41-

- 155) 2-イソプロピル-4-フェニル-6-(4-ニトロフェニル)-1, 3-ジアザビシクロ〔3, 1, 0〕ヘキシ-3-エン
- 156) 2, 2-ジメチル-4, 6-ジフェニル-1, 3-ジアザビシクロ〔3, 1, 0〕ヘキシ-3-エン
- 157) 2, 2-ジメチル-4-フェニル-6-(4-ニトロフェニル)-1, 3-ジアザビシクロ〔3, 1, 0〕ヘキシ-3-エン
- 158) 2, 2-ジメチル-4-(4-ニトロフェニル)-6-フェニル-1, 3-ジアザビシクロ〔3, 1, 0〕ヘキシ-3-エン
- 159) 2, 2-ジメチル-4-フェニル-6-(4-シクロフェニル)-1, 3-ジアザビシクロ〔3, 1, 0〕ヘキシ-3-エン
- 160) 2-メチル-2-エチル-4-フェニル-6-(4-ニトロフェニル)-1, 3-ジアザビシクロ〔3, 1, 0〕ヘキシ-3-エン
- 162) 2-メチル-2-α-プロピル-4-フェニル-6-(4-ニトロフェニル)-1, 3-ジアザビシクロ〔3, 1, 0〕ヘキシ-3-エン

-42-

- 163) 2, 4-ジフェニル-2-メチル-6-(4-ニトロフェニル)-1, 3-ジアザビシクロ[3, 1, 0]ヘキシ-3-エン
- 164) 2, 2-ジメチル-4-フェニル-6-(4-ニトロフェニル)-1, 3-ジアザビシクロ[3, 1, 0]ヘキシ-3-エン
- 165) 2, 2-ジエチル-4-フェニル-6-(3-ニトロフェニル)-1, 3-ジアザビシクロ[3, 1, 0]ヘキシ-3-エン
- 166) 2, 2-ジ-*n*-ヘキシル-4, 6-ジフェニル-1, 3-ジアザビシクロ[3, 1, 0]ヘキシ-3-エン
- 167) スピロ{シクロペンタン-1, 2'-[4'-フェニル-6'-(4-ニトロフェニル)-1, 3'-ジアザビシクロ[3, 1, 0]ヘキシ-3-エン]}
- 168) スピロ{シクロヘキサン-1, 2'-[4'-フェニル-6'-(4-ニトロフェニル)-1', 3'-ジアザビシクロ[3, 1, 0]ヘキシ-3-エン]}
- 169) スピロ{シクロヘプタン-1, 2'-[4'-フェニル-6'-(4-ニトロフェニル)-1', 3'-ジアザビシクロ[3, 1, 0]ヘキシ-3-エン]}

-43-

- 170) スピロ{シクロオクタン-1, 2'-[4'-フェニル-6'-(4-ニトロフェニル)-1', 3'-ジアザビシクロ[3, 1, 0]ヘキシ-3-エン]}
- 171) スピロ{1-メチルシクロヘキサ-2, 2'-[4'-フェニル-6'-(4-ニトロフェニル)-1', 3'-ジアザビシクロ[3, 1, 0]ヘキシ-3-エン]}
- 172) スピロ{1-メチルシクロヘキサ-4, 2'-[4'-フェニル-6'-(4-ニトロフェニル)-1'-3'-ジアザビシクロ[3, 1, 0]ヘキシ-3-エン]}
- 173) 2-(4-エトキシカルボニルフェニル)-4, 6-ジフェニル-1, 3-ジアザビシクロ[3, 1, 0]ヘキシ-3-エン
- 174) 2, 4-ジフェニル-6-(ベンゾイルオキシフェニル)-1, 3-ジアザビシクロ[3, 1, 0]ヘキシ-3-エン
- 175) 2, 6-ジ(1-ナフチル)-4-ニトロ-1, 3-ジアザビシクロ[3, 1, 0]ヘキシ-3-エン
- 176) 2, 6-ジ(4-ニトロフェニル)-4-フェニル-1, 3-ジアザビシクロ[3, 1, 0]ヘキシ-3-エン

-44-

- 177) 2, 4-ジフェニル-6-(3-ニトロフェニル)-1, 3-ジアザビシクロ[3, 1, 0]ヘキシ-3-エン
- 178) 2, 6-ジフェニル-4-(4-ニトロフェニル)-1, 3-ジアザビシクロ[3, 1, 0]ヘキシ-3-エン
- 179) 2-(4-トリル)-4-フェニル-6-(4-ニトロフェニル)-1, 3-ジアザビシクロ[3, 1, 0]ヘキシ-3-エン
- 180) 2, 6-ジ(4-トリル)-4-フェニル-1, 3-ジアザビシクロ[3, 1, 0]ヘキシ-3-エン
- 181) 2, 4, 6-トリ(2-アミノフェニル)-1, 3-ジアザビシクロ[3, 1, 0]ヘキシ-3-エン
- 182) 2-(4-ジエチルアミノフェニル)-4, 6-ジフェニル-1, 3-ジアザビシクロ[3, 1, 0]ヘキシ-3-エン
- 183) 2, 4-ジフェニル-6-(4-モルホリノフェニル)-1, 3-ジアザビシクロ[3, 1, 0]ヘキシ-3-エン
- 184) 2-ベンジル-4-ニトロ-6-フェニル-1, 3-ジアザビシクロ[3, 1, 0]ヘキシ-3-エン

-45-

- 185) 2, 4-ジフェニル-4-ニトロ-6-フェニル-1, 3-ジアザビシクロ[3, 1, 0]ヘキシ-3-エン
- 186) 2, 4-ジフェニル-6-(4-ニトロフェニル)-1, 3-ジアザビシクロ[3, 1, 0]ヘキシ-3-エン
- 187) 1-アゾニア-4, 6-ジフェニル-1-メチル-3-アザビシクロ[3, 1, 0]ヘキシ-3-エン・テトラフロロボレート
- 188) 1-アゾニア-4, 6-ジフェニル-1, 2, 2-トリメチル-3-アザビシクロ[3, 1, 0]ヘキシ-3-エン・ヘキサフロロホスフェート
- 189) 1-アゾニア-4-フェニル-6-(4-ニトロフェニル)-1, 2, 2-トリメチル-3-アザビシクロ[3, 1, 0]ヘキシ-3-エン・テトラフロロボレート
- 190) 1-アゾニア-4-ニトロ-2, 6-ジフェニル-3-アザビシクロ[3, 1, 0]ヘキシ-3-エン・クロライド
- 191) 4, 6-ジフェニル-1, 3-ジアザビシクロ[3, 1, 0]ヘキシ-3-エン-1-オキシド

-46-

- 192) 2, 2-ジメチル-6-(4-ニトロフェニル)-4-フェニル-1, 3-ジアザビシクロ[3, 1, 0]ヘキシン-3-エン-1-オキシド
- 193) スピロ[シクロペンタン-1, 2']-[4'-フェニル-6'-(4-ニトロフェニル)-1', 3'-ジアザビシクロ[3, 1, 0]ヘキシン-3-エン-1-オキシド]
- 194) スピロ[1-メチルシクロヘキサン-4, 2']-[2', 4', 6'-トリフェニル-1', 3'-ジアザビシクロ[3, 1, 0]ヘキシン-3-エン-1-オキシド]
- 195) スピロ[1-シクロヘプタン-1, 2']-[2', 2'-ジシクロプロピル-4', 6'-ジ(4-ニトロフェニル)-1', 3'-ジアザビシクロ[3, 1, 0]ヘキシン-3-エン-1-オキシド]

以上の光還元剤は、いずれも300 nm以上の活性輻射線に露光した際にコバルト(Ⅱ)錯体とともにレドックスカップルを形成するが、その反応の仕方とメカニズムには若干相違がある。活性輻射線に露光した時に、多くの光還元剤はコバルト(Ⅱ)錯体と迅速に反応する。キノン光還元

-47-

剤のある種のものはこの反応特性を示す。その他の光還元剤も露光した際にレドックスカップルをつくるが、コバルト(Ⅱ)錯体を還元するには長時間を要する。多くの場合、露光した光還元剤とコバルト(Ⅱ)錯体とからつくられるレドックスカップルは、加熱して反応を丁度よい時期に終らせることが望ましい。最適な加熱温度は存在する光還元剤、コバルト(Ⅱ)錯体、その他の物質及び写真速度により異なるが、具体的には80~150℃の範囲が好ましい。

露光により2H-ベンズイミダゾールは還元剤である相当するジヒドロベンズイミダゾールに転化する。100~150℃の範囲の加熱では2H-ベンズイミダゾールは光還元剤でも還元剤でもない1H-ベンズイミダゾールに転化する。アジリデン光還元剤の場合には露光により還元剤前駆物質に転化し、また還元剤を生成するためには80~150℃、好ましくは100~150℃の加熱が必要である。

本発明に用いられる光還元剤は対応する還元

-48-

剤に変化する過程で分子中の原子の位置が移動したり、あるいは原子数に変化する。内部水素源キノン及びアジリデンは対応する還元剤への変換をこれらキノンおよびアジリデン分子中に始めから存在する原子により完全に行ない得る代表的な光還元剤である。その他の光還元剤では対応する還元剤への変換には還元剤の形成を可能にするのに必要な原子を与える物質を光還元剤と共存させる必要がある。例えば、内部水素源のないキノン及び2H-ベンズイミダゾールにおいては、水素原子の外部供給源として働き得る水素供与体を併用する必要がある。しかし、光還元剤の還元剤への変換を促進するには、還元剤への変換に不可欠な原子が共存する場合でも共存しない場合でも光還元剤に水素供与体を添加するとよいことが判つた。

水素供与体としては他の成分又はこれら成分又はこれら成分の反応生成物と反応しない、活性水素原子を与える公知の任意の化合物が使用できる。このような水素供与体としては、水素

-49-

原子が炭素原子に結合しているが、炭素と水素との結合が非常に弱く、そのために水素原子が活性化しやすい有機化合物が適当である。好ましい水素供与体は水素原子が炭素原子に結合しており、この炭素原子がまたオキシ置換基の酸素原子及び/又はアミン置換基の3個の窒素原子に結合している化合物である。ここで、アミン置換基にはアミドとイミンの各置換基が含まれる。通常炭素原子に結合した水素原子で著しい活性を与える代表的で好ましい置換基はオキシ置換基、例えばヒドロキシ、アルコキシ、アリールオキシ、アルキルアリールオキシ及びアルアルコキシの各置換基およびアミノ置換基、例えばアルキルアリールアミノ、ジアリールアミノ、アミド、N, N-ビス(1-シアノアルキル)アミノ、N-アリール-N-(1-シアノアルキル)アミノ、N-アルキル-N-(1-シアノアルキル)アミノ、N, N-ビス(1-カルボアルコキシアリル)アミノ、N-アリール-N-(1-カルボアルコキシアリル)

-50-



アミノ、N-アルキル-N-(1-カルボアルコキシアルキル)アミノ、N,N-ビス(1-ニトロアルキル)アミノ、N-アルキル-N-(1-ニトロアルキル)アミノ、N-アリール-(1-ニトロアルキル)アミノ、N,N-ビス(1-アシルアルキル)アミノ、N-アルキル-N-(1-アシルアルキル)アミノ、N-アリール-N-(1-アシルアルキル)アミノ等である。

アリール置換基及びこの置換基部分は好ましくはフェニル又はフェニレンであり、一方、脂肪族炭化水素置換基及びこの置換基部分は好ましくは20個又はそれ以下の炭素原子、最も好ましくは6個又はそれ以下の炭素原子を有している。活性水素原子を与える有用な公知の水素供与体は米国特許第3383212号明細書に記載されている。本発明で用いられる好ましい水素供与体の代表例は下記のとおりである。

- 1) ポリエチレングリコール
- 2) フェニル-1,2-エタンジオール

-51-

- 21) 2,2',2"-ニトリロトリアセトフェノン
- 22) ポリビニルアセテート
- 23) ポリビニルアルコール
- 24) エチルセルロース
- 25) カルボキシメチルセルロース
- 26) ポリビニルホルマール

本発明に用いられる水素供与体は実際には複数の作用を行なう。例えば、上記の例示した水素供与体のうちポリマーはバインダーとしても作用する。

本発明の感光感熱性組成物をつくるには、これらコバルト(II)錯体、光還元剤、水素供与体および酸化亜鉛粉末を混合すればよい。これらの混合割合は、コバルト(II)錯体1モルに対して光還元剤0.1~1.0モル好ましくは1~8モルが適当であり、その光還元剤1モルに対して水素供与体1モル以上好ましくは2~50モルが適当である。酸化亜鉛はコバルト錯体の1重量部に対して0.1~2.0重量部好ましくは0.5~5重量部が適当である。しかし実用に供するには、こ

-53-

- 3) ニトリロトリアセトニトリル
- 4) トリエチルニトリロトリアセテート
- 5) ポリビニルブチラール
- 6) ポリビニルアセタール
- 7) 1,4-ベンゼンジメタノール
- 8) メチルセルロース
- 9) セルロースアセテートブチレート
- 10) 2,2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸
- 11) 1,3-ビス(ヒドロキシメチル)尿素
- 12) 4-ニトロベンジルアルコール
- 13) 4-メトキシベンジルアルコール
- 14) 2,4-ジメトキシベンジルアルコール
- 15) 3,4-ジクロロフェニルグリコール
- 16) N-(ヒドロキシメチル)ベンズアミド
- 17) N-(ヒドロキシメチル)フタルイミド
- 18) 5-(ヒドロキシメチル)ウラシルヘミハイドレート
- 19) ニトリロトリアセト
- 20) 2,2',2"-トリエチルニトリロトリアセト

-52-

れらの成分の混合物を適当な結着樹脂(バインダー)とともに溶媒に溶解又は分散してこれを例えば樹脂フィルム、合成紙、普通紙、金属板などの支持体上に塗布し乾燥すればよい。

バインダーとしては、広範な各種の天然又は合成ポリマーが用いられる。中でも線状フィルム形成性ポリマー、例えばゼラチン、セルロース類、例えばエチルセルロース、ブチルセルロース、セルロースアセテート、セルローストリブチレート、セルロースブチレート、セルロースアセテートブチレート等；ビニルポリマー、例えばポリビニルアセテート、ポリビニリデンクロライド、ポリビニルアセタール、例えばポリビニルブチラール、ポリ(ビニルクロライド-ビニルアセテート)、ポリスチレン、ポリブタジエン、ポリビニルピロリドン、アクリル酸又はメタクリル酸もしくはそれらのエステルの変合体又は共重合体；ポリエステル、例えばポリ(エチレングリコール-イソフタル酸-テレフタル酸)、ポリ(p-シクロヘキサジカル

-54-

ボン酸～イソフタル酸～シクロヘキシレンビスメタノール)、ポリ(p-シクロヘキサジカルボン酸～2,2,4,4-テトラメチルシクロブタン-1,3-ジオール)を用いるのが好ましい。エピクロルヒドリンとビスフェノールとの縮合生成物もまた有用なバインダーである。

また、ここで使用できる溶媒としてはメタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール等のアルコール；メチルエチルケトン、アセトン等のケトン；水；液状炭化水素；クロホルム、エチレンクロライド、四塩化炭素等の塩素化炭化水素；アセトニトリル；ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミドなどがある。

本発明組成物はそれ自体ですぐれた感光感熱性を示すが、キレート化剤が添加されていると一層感度が増加する。これは、コバルト(Ⅱ)錯体が還元されたコバルト(Ⅰ)となり、このコバルト(Ⅰ)がキレート化剤と結合してキレートを形成しコバルト(Ⅱ)の光変換度を高めるとともに、これ

-55-

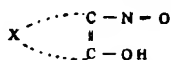
が光還元剤とコバルト(Ⅱ)錯体との連鎖反応を促進する結果、光感度が上昇したものと考えられる。

キレート化剤はコバルト(Ⅱ)とともに少なくとも2座のキレートを形成しうる共役π結合系を含む化合物である。当該分野ではよく知られているように、共役π結合系は例えばC, N, O及び/又はSのような原子の結合によつて容易に作られる。代表的には二重結合が共役関係に配置された二重結合供与グループ、例えばビニル、アゾ、アジニル、イミノ、ホルムイミドイル、カルボニル及び/又はトリカルボニルの各グループがあげられる。当該分野では少なくとも2座のキレートをつくり得る共役π結合系を有する化合物が種々知られており、このようなキレート化合物の好ましい例としてはニトロソアロール、ジチオオキシアミド、ホルマザン、芳香族アゾ化合物、ヒドラゾン及びシッフ塩基がある。

好ましいニトロソアロールキレート化合物は、

-56-

ニトロソ基とヒドロキシ基とが環の隣り合う原子に結合しているもの(例えば2-ニトロソフェノール、1-ニトロソ-2-ナフトール、2-ニトロソ-1-ナフトール等)である。このような好ましいニトロソアロールは次の一般式で定義されるものである。

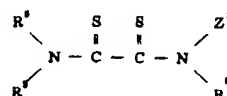


(但し、Xは芳香族核、代表的にはフェニル又はナフチルの核を完成させるに必要な原子群からなる。)

ジチオオキシアミドは好ましいキレート化剤である。さらに、1個又は両方の置換原子を有し、これらがアルキル、アルキルアリール、アリール又はアリールアルキルの各基で置換されたジチオオキシアミドの誘導体も同様に好ましいキレート化剤である。

好ましいジチオオキシアミドは3座のキレートを形成しうる、例えば下記一般式を有するものである。

-57-



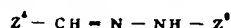
(但し、Z<sup>1</sup>はキレート配位子を形成しうる基であり、R<sup>1</sup>は各々、例えばZ<sup>1</sup>、水素、アルキル、アルギルアリール、アリール及びアリールアルキルのいずれかの基である。)

好ましい芳香族アゾ化合物はコバルト(Ⅱ)とともに少なくとも3座の配位子を形成しうるものである。このような芳香族アゾ化合物は次の一般式で定義される。



(但し、Z<sup>1</sup>とZ<sup>2</sup>は芳香族基から独立に選べれ、いずれもキレート配位子を形成しうる。)

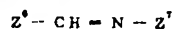
コバルト(Ⅱ)とともに少なくとも3座のキレートを形成しうる好ましいヒドラゾンは次の一般式を有するものである。



(但し、Z<sup>1</sup>とZ<sup>2</sup>は芳香族基から独立に選べれ、いずれもキレート配位子を形成しうる。)

-58-

コバルト(Ⅱ)とともに少なくとも3座のキレート形成しうる好ましいシッフ塩基は次の一般式を有するものである。



(但し、 $Z^{\circ}$ と $Z^{\circ}$ は芳香族基から独立に選ばれ、いずれもキレート配位子を形成しうる。)

芳香族配位子を形成しうる置換基は炭素環又は複素環の単環又は多環の置換基、例えばフェニル、ナフテル、アントリル、ピリジル、キノリル、チアゾリル、ベンゾチアゾリル、オキサゾリル、ベンゾオキサゾリル等の形をとる。一つの形態においては、この芳香族置換基は配位子の形成に影響を受けやすい置換基、例えばヒドロキシ、カルボキシ又はアミノ基で環の結合位の隣りが置換されているため、配位子形成能力を示すことができる。別の形態では、この芳香族置換基はアゾ結合位の隣りに環状窒素原子を有するN-複素環置換基、例えば2-ピリジル、2-キノリル、2-チアゾリル、2-ベンゾチアゾリル、2-オキサゾリル、2-ベンゾオキ

-59-

サゾリル等の置換基から選ばれる。勿論、この芳香族置換基はキレート化を妨げない置換基、例えば低級アルキル(即ち、炭素原子が1~6個のもの)、ベンジル、スチリル、フェニル、ビフェニル、ナフテル、アルコキシ(例えばメトキシ、エトキシ等)、アリールオキシ(例えばフェノキシ)、カルボアルコキシ(例えばカルボメトキシ、カルボエトキシ等)、カルボアリールオキシ(例えばカルボフェノキシ、カルボナフトキシ等)、アシロキシ(例えばアセトキシ、ベンゾキシ等)、アシル(例えばアセチル、ベンゾイル等)、ハロゲン(即ちフッ素、塩素、臭素、碘素)、シアノ、アジド、ニトロ、ハロアルキル(例えばトリフルオロメチル、トリフルオロエチル等)、アミノ(例えばジメチルアミノ)、アミド(例えばアセトアミド、ベンズアミド等)、アンモニウム(例えばトリメチルアンモニウム)、アゾ(例えばフェニルアゾ)、スルホニル(例えばメチルスルホニル、フェニルスルホニル等)、スルホキシ(例えば

-60-

メチルスルホニル、スルホニウム(例えばジメチルスルホニウム)、シリル(例えばトリメチルシリル)及びチオエーテル(例えばメチルメチオエーテル)の置換基を有していてもよい。

一般に好ましくはキレート化合物のアルキル置換基及び置換基部分は20個又はそれ以下の炭素原子、最も好ましくは6個又はそれ以下の炭素原子を有している。キレート化合物のアリール置換基と置換基部分は好ましくはフェニル又はナフテル基である。代表的なキレート化剤は下記のとおりである。

- 1) 1-(2-ピリジル)-3-フェニル-5-(2,6-ジメチルフェニル)ホルマザン
- 2) 1-(2-ピリジル)-3-ロ-ヘキシル-5-フェニル-2H-ホルマザン
- 3) 1-(2-ピリジル)-3,5-ジフェニルホルマザン
- 4) 1-(ベンゾチアゾール-2-イル)-3,5-ジフェニル-2H-ホルマザン
- 5) 1-(2-ピリジル)-3-フェニル-5-(4-クロロフェニル)ホルマザン

-61-

- 6) 1,1'-ジ(チアゾール-2-イル)-3,3'-ジフェニレン-5,5'-ジフェニルホルマザン
- 7) 1,3-ドデシル-5-ジ(ベンゾチアゾール-2-イル)ホルマザン
- 8) 1-フェニル-3-(3-クロロフェニル)-5-(ベンゾチアゾール-2-イル)ホルマザン
- 9) 1,3-シアノ-5-ジ(ベンゾチアゾール-2-イル)ホルマザン
- 10) 1-フェニル-3-プロピル-5-(ベンゾチアゾール-2-イル)ホルマザン
- 11) 1,3-ジフェニル-5-(4,5-ジメチルチアゾール-2-イル)ホルマザン
- 12) 1-(2-ピリジル)-3,5-ジフェニルホルマザン
- 13) 1-(2-キノリル)-3-(3-ニトロフェニル)-5-フェニルホルマザン
- 14) 1-(2-ピリジル)-3-(4-シアゾフェニル)-5-(2-トリル)ホルマザン
- 15) 1,3-ナフタレン-ビス{3-(2-(ピリジル)-5-(3,4-ジクロロフェニル)ホルマザン)}

-62-

- 16) 1-(2-ピリジル)-5-(4-ニトロフエニル)-3-フェニルホルマザン
- 17) 1-(ベンゾチアゾール-2-イル)-3,5-ジ(4-クロロフェニル)ホルマザン
- 18) 1-(ベンゾチアゾール-2-イル)-3-(4-イソフェニル)-5-(3-ニトロフェニル)ホルマザン
- 19) 1-(ベンゾチアゾール-2-イル)-3-(4-シアノフェニル)-5-(2-フルオロフェニル)ホルマザン
- 20) 1-(4,5-ジメチルチアゾール-2-イル)-3-(4-ブromoフェニル)-5-(3-トリフルオロフェニル)ホルマザン
- 21) 1-(ベンゾオキサゾール-2-イル)-3,5-ジフェニルホルマザン
- 22) 1-(ベンゾオキサゾール-2-イル)-3-フェニル-5-(4-クロロフェニル)ホルマザン
- 23) 1,3-ジフェニル-5-(2-ピリジル)ホルマザン
- 24) 1-(2,5-ジメチルフェニル)-3-フェニル-5-(2-ピリジル)ホルマザン
- 25) 1-(2-ピリジル)-3-(4-シアノフェニル)-5-(2-トリル)ホルマザン

-63-

- 26) 1-(2-ベンゾチアゾリル)-3-フェニル-5-(8-キノリル)ホルマザン
- 27) 1-(4,5-ジメチルチアゾール-3-イル)-3-(4-ブromoフェニル)-5-(3-トリフルオロメチルフェニル)ホルマザン
- 28) 1,3-ジフェニル-5-(ベンゾチアゾール-2-イル)ホルマザン
- 29) 1-(ベンゾオキサゾール-2-イル)-3-フェニル-5-(4-クロロフェニル)ホルマザン
- 30) 1,3-ジフェニル-5-(2-キノリル)ホルマザン
- 31) 1-フェニルアゾ-2-フェノール
- 32) 1-フェニルアゾ-4-ジメチルアミノ-2-フェノール
- 33) 2-ヒドロキシフェニルアゾ-2-フェノール
- 34) 1-(2-ヒドロキシフェニルアゾ)-2-ナフトール
- 35) 1-(2-ピリジルアゾ)-2-ナフトール
- 36) 1-(2-ピリジルアゾ)-2-フェノール
- 37) 4-(2-ピリジルアゾ)レゾルシノール

-64-

- 38) 1-(2-キノリルアゾ)-2-ナフトール
- 39) 1-(2-チアゾリルアゾ)-2-ナフトール
- 40) 1-(2-ベンゾチアゾリルアゾ)-2-ナフトール
- 41) 1-(4-ニトロ-2-チアゾリルアゾ)-2-ナフトール
- 42) 4-(2-チアゾリルアゾ)レゾルシノール
- 43) 2,2-アゾジフェノール
- 44) 1-(3,4-ジニトロ-2-ヒドロキシフェニルアゾ)-2,5-フェニレンシアミン
- 45) 1-(2-ベンゾチアゾリルアゾ)-2-ナフトール
- 46) 1-(1-イソキノリルアゾ)-2-ナフトール
- 47) 2-ピリジニカルボキシアリデヒド-2-ピリジニヒドラゾン
- 48) 2-ピリジニカルボキシアリデヒド-2-ベンゾチアゾリルヒドラゾン
- 49) 2-チアゾールカルボキシアリデヒド-2-ベンゾオキサゾリルヒドラゾン
- 50) 2-ピリジニカルボキシアリデヒド-2-キノリルヒドラゾン

-65-

- 51) 1-(N-2-ピリジニホルムイミドイル)-2-ナフトール
- 52) 1-(N-2-キノリニルホルムイミドイル)-2-ナフトール
- 53) 1-(N-2-チアゾリルホルムイミドイル)-2-ナフトール
- 54) 1-(N-2-ベンゾキサゾリルホルムイミドイル)
- 55) 2-(N-2-ピリジニホルムイミドイル)フェノール
- 56) 2-(N-2-ピリジニホルムイミドイル)ピリジン
- 57) 1-(N-2-ピリジニホルムイミドイル)イソキノリン
- 58) 2-(N-2-(4-ニトロピリジニホルムイミドイル)チアゾール
- 59) 2-(N-2-ベンゾキサゾリルホルムイミドイル)オキサゾール
- 60) 1-ニトロソ-2-ナフトール
- 61) 2-ニトロソ-1-ナフトール
- 62) 1-ニトロソ-3,6-ジスルホ-2-ナフトール

-66-

- 63) ジナトリウム-1-ニトロソ-2-ナフトール-3,6-ジスルホネート  
 64) 4-ニトロソレゾルシノール  
 65) 2-ニトロソ-4-メトキシフェノール  
 66) N-(2-ピリジル)-ジチオオキシアミド  
 67) N,N'-ジ(2-ピリジル)ジチオオキシアミド  
 68) N-(2-ベンゾチアゾリル)ジチオオキシアミド  
 69) N-(2-キノリニル)ジチオオキシアミド  
 70) N,N-ジメチル-ジチオオキシアミド  
 71) ジチオオキシアミド

この必要に応じて加えられるキレート化剤の量はコバルト(Ⅱ)錯体1モルに対して1モル以下好ましくは0.1モル以下が適当である。

前述のとおり、本発明組成物によればネガ像が得られるが、このネガ像が得られる際に発生する塩基性物質の作用を利用してポジ像を得ることが可能である。すなわち、加熱時に本発明組成物の層表面に、塩基性物質と反応して発色

-67-

B 液 (ZnOなし) 3g  
 パラベンゾキノン 120mg

の混合液を調製し、これを100μm厚のマイラフィルム(ポリエステルフィルム)上に4ミルのドクターブレードで塗布し温風乾燥(40℃)して、約10.2μm厚の感光感熱層を設けた記録材料(本発明品1)をつくつた。また、B液2gにパラベンゾキノン60mgを添加したものを同時に塗布乾燥して、約10.1μm厚の感光感熱層を設けた記録材料(比較品)をつくつた。

これらを40mm/cmの明るさで3分、1分、15秒、5秒で露光した後150℃で1秒間加熱した。その結果、本発明品1は5秒の露光で僅かながら茶褐色の感光パターン(ネガ像)が見られたが、比較品は3分の露光で始めて発色が見られた。添付図面のこうした様子を示しており、1は本発明品1であり、2は比較品の例である。また、本発明品1の発色は均一でムラがなかったが、比較品ではところどころに斑点状の発色部が認められた。

-68-

特開昭56-5541(18)

又は消色し得る物質を含む他の記録部材(例えばジアン複写材料)を重ねておけばよい。

次に実施例を示す。

#### 実施例1

アセトン-イソプロパノール混合液(9:1容量比) 50ml  
 ZnO(電子写真用高純度ZnO) 25g  
 セルローズアセテートブチレート 5g

をボールミルに入れ1.5時間ミリングを行なつた。このZnO分散液を10gとり、これに

[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>](CF<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub> 300mg  
 ポリエチレングリコール 300mg

を添加して混合液(A液とする)を調製した。

一方、これとは別に

[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>](CF<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub> 625  
 ポリエチレングリコール 500  
 セルローズアセテートブチレート 1g  
 アセトン-イソプロパノール混合液(9:1容量比) 10ml

からなる組成の溶液(B液とする)を調製した。

次に

A 液 (ZnO液) 1g

-68-

#### 実施例2

A 液 2g  
 B 液 2g  
 パラベンゾキノン 120mg

の混合比とした他は実施例1とまったく同様にして感光感熱性記録材料(本発明品2)をつくつた(但し、感光感熱層の厚さは11.0μm)。これを同じように露光、加熱処理を施したところ、図面の番号2で表わしたような濃度変化が示され、高感度であるのが認められた。また、この本発明品2の発色は均一でムラは生じなかった。

#### 4. 図面の簡単な説明

図面は本発明組成物を用いた記録材料の露光量と発色濃度との関係を表わしたグラフである。

特許出願人 株式会社 リコー  
 代理人 井理士 月 村

-70-

